

**Verfahren zur Bestimmung
von Strontium-90
in Bodenproben
(Salpetersäuremethode)**

F-Sr-90-BODEN-01

Bearbeiter:

A. Wiechen

Leitstelle für Boden, Bewuchs, Futtermittel und
Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft

2 Verfahren zur Bestimmung von Strontium-90 in Bodenproben (Salpetersäuremethode)

1 Anwendbarkeit

Das nachstehend beschriebene Verfahren kann zur Untersuchung aller Bodenproben eingesetzt werden, die nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz und der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen zu überwachen sind. Die Methode hat sich über Jahrzehnte bewährt und ist daher als Referenzverfahren für neuere Entwicklungen anzusehen.

2 Probeentnahme

Die Probeentnahme ist bei Verfahren F- γ -SPEKT-BODEN-01 ausführlich beschrieben.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Die bei 400 °C gewichtskonstant geblühte Bodenprobe wird mehrfach mit Salzsäure bis fast zur Trockne erhitzt und mit Salzsäure extrahiert. Die salzsauren Extrakte bilden die Ausgangslösung für die radiochemische Trennung nach der sogenannten Salpetersäuremethode, wie sie bei Verfahren F-Sr-90-MILCH-01 im Prinzip beschrieben ist.

3.2 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung ist bei Verfahren F- γ -SPEKT-BODEN-01 in allen Einzelheiten beschrieben.

3.2 Radiochemische Trennung

3.2.1 100 g der bei 400 °C gewichtskonstant geblühten Bodenprobe werden in ein 1 l-Becherglas eingewogen und 10 ml Strontium-Trägerlösung, 1 ml Barium-Trägerlösung, 20 ml Calcium-Trägerlösung und 5 ml Sr-85-Lösung zugesetzt. (Für die Bestimmung der Strontium-Ausbeute werden gleichzeitig 2 Standards hergestellt. Dazu pipettiert man je 5 ml derselben Sr-85-Lösung in eine 100 ml-Polyethylenflasche und gibt 10 ml Strontium-Trägerlösung und 10 ml dest. Wasser hinzu.) Anschließend werden 100 ml Salzsäure (6 mol · l⁻¹) hinzugefügt. Bei Proben mit hohem Carbonatgehalt muß die Salzsäure langsam zugegeben werden. Proben, die einen hohen Calcium-Gehalt aufweisen, erfordern keine Zugabe von Calcium-Trägerlösung.

3.2.2 Anschließend wird 0,5 Stunden durchgerührt und danach auf dem Sandbad bei ca. 280 °C vorsichtig bis fast zur Trockne eingedampft. Um das Verspritzen des Bodens zu verhindern, muß das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt sein. Der noch feuchte

Rückstand wird mit 50 ml Salzsäure ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aufgenommen, gut durchgerührt und kurzzeitig auf dem Sandbad erhitzt.

3.2.3 Den Säureextrakt filtriert man nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit einem Büchner-Trichter über ein Glasfaserfilter ab. Das Filtrat wird in einem 2l-Becherglas gesammelt.

3.2.4 Der Rückstand auf dem Filter wird in das 1l-Becherglas zurückgegeben, mit 50 ml Salzsäure ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und wieder weitgehend zur Trockne eingedampft. Man nimmt wie unter 3.2.2 mit 50 ml Salzsäure ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf und filtriert wie unter 3.2.3 beschrieben. Dieser Arbeitsvorgang wird noch zweimal wiederholt, so daß die Bodenprobe insgesamt viermal extrahiert wird.

3.2.5 Der extrahierte Rückstand wird verworfen. Die im 2l-Becherglas gesammelten Filtrate werden auf etwa 250 ml eingedampft. Diese Lösung läßt man abkühlen und setzt dann 250 ml konz. Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zu. Danach wird auf ca. 100 ml eingedampft.

3.2.6 Die zuletzt erhaltene Lösung verdünnt man mit 250 ml dest. Wasser, rührt und läßt ausfallende Kieselsäure absitzen. Anschließend wird unter Verwendung eines Büchner-Trichters über ein Blauband-Filter filtriert. Die Kieselsäure auf dem Filter wäscht man mit 30 ml verd. heißer Salpetersäure ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und mehrmals mit wenig dest. Wasser. Das Filter mit dem Niederschlag wird verworfen.

3.2.7 Das Filtrat wird in einem 2l-Becherglas auf annähernd 750 ml mit dest. Wasser verdünnt, mit 30 g Oxalsäure versetzt und die feste Säure unter Erwärmen und Rühren gelöst. Dann stellt man den pH-Wert mit carbonatfreier, 25%iger Ammoniaklösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf 5,5 ein. Sollte dabei das Eisenhydroxid ausfallen, so müssen weitere 5 g Oxalsäure zugegeben und der pH-Wert nochmals auf 5,5 eingestellt werden. Bei sehr hohen Eisen-Gehalten kann auch diese Oxalsäuremenge nicht zur Komplexbildung ausreichen, und es müssen weitere 5 g-Portionen der Säure zugegeben werden. Die überstehende Lösung zeigt eine grünlich-gelbe Farbe.

Bei Proben mit extrem hohem Eisen-Gehalt muß vor der Oxalsäurefällung eine Fällung des dreiwertigen Eisens mit carbonatfreier, 25%iger Ammoniaklösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bei einem pH-Wert von 5,5 durchgeführt werden. Das entstehende Eisenoxidhydrat wird durch Erwärmen im Wasserbad geflockt und über ein Weißbandfilter abfiltriert. Im Filtrat erfolgt dann die Oxalsäurefällung, wie oben beschrieben.

3.2.8 Nach dem Oxalsäurezusatz und der pH-Wert-Einstellung auf 5,5 verdünnt man auf etwa 2l mit dest. Wasser und erwärmt 2 Stunden im Wasserbad, bis sich der Niederschlag absetzt. Der Niederschlag bildet sich auch über Nacht bei Raumtemperatur.

3.2.9 Die überstehende Lösung wird durch vorsichtiges Absaugen weitgehend entfernt. Den Niederschlag überführt man mit dest. Wasser in ein 250 ml-Zentrifugenglas und zentrifugiert ihn ab. Nach dem Dekantieren wird der Rückstand mit 100 ml dest. Wasser aufgerührt und wieder abzentrifugiert. Der Überstand wird verworfen.

3.2.10 Der Niederschlag wird nun in eine Platinschale überführt und unter einem Infrarotstrahler bis zur Trockne eingedampft. Den Oxalatniederschlag erhitzt man 2 Stunden auf 400°C , weitere 2 Stunden wird er bei 700°C geglüht. Danach läßt man abkühlen.

3.2.11 Der Rückstand wird mit wenig dest. Wasser befeuchtet und in einem Gemisch aus konz. Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und konz. Salzsäure ($11,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) (1:1) unter Erhitzen über einer Flamme gelöst. Die Säure muß vorsichtig zugegeben werden. Je nach Volumen der Lösung wird in ein entsprechendes Becherglas überführt und mit 25%iger Ammoniaklösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) alkalisch gemacht. Anschließend gibt man ausreichend festes Ammoniumcarbamat zu und erwärmt im Wasserbad, um den Carbonatniederschlag zu koagulieren. Nach dem Überführen in ein 40 ml-Zentrifugenglas wird der Niederschlag abzentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit verworfen.

3.2.12 Die weiteren Schritte der radiochemischen Trennung sind mit denjenigen nach Verfahren F-Sr-90-MILCH-01 (Abschnitt 3.3, Punkt 3.3.6, folgende) identisch.

4 Messung der Aktivität

Die Messung der Y-90-Aktivität erfolgt wie bei Verfahren F-Sr-90-MILCH-01 beschrieben.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Die Berechnung der Analysenergebnisse erfolgt analog dem Verfahren F-Sr-90-MILCH-01. An die Stelle von Q_M tritt in der Formel Q_B , der Anteil an geglühtem Boden in $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ Trockenmasse der Bodenprobe. Die Aktivität hat dann die Einheit $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ Trockenmasse und ist stets in dieser Einheit anzugeben.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Bezüglich der Nachweisgrenze gelten die Hinweise, die bei Verfahren F-Sr-90-MILCH-01 gegeben werden analog. Auch hier ist in der Formel für die Berechnung von $g(t_A)$ die Größe Q_M durch Q_B zu ersetzen.

Als Anhaltspunkt für die erreichbare Nachweisgrenze mag ein Wert von $0,1 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ Trockenmasse Boden gelten (Einsatz von 100 g geglühtem Boden, Meßzeit 200 Minuten).

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Zusätzlich zu den bei Verfahren F-Sr-90-MILCH-01 aufgeführten Chemikalien werden folgende Reagenzien benötigt:

- Calciumträgerlösung: 20 mg Ca pro ml dest. Wasser
- Salzsäure: konz. HCl ($11,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), verd. HCl ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Salpetersäure: konz. HNO_3 ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), verd. HNO_3 ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Ammoniak: 25%ige NH_3 -Lösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Oxalsäure, fest

7.2 Geräte

Die erforderlichen Geräte für die Probenvorbereitung sind unter Verfahren F- γ -SPEKT-BODEN-01, diejenigen für die Analytik und Messung unter Verfahren F-Sr-90-MILCH-01 aufgeführt.